

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-048426

(43)Date of publication of application : 21.02.1995

(51)Int.Cl.

C08G 8/20

C08L 61/06

C08L 61/06

(21)Application number : 06-114897

(71)Applicant : **MITSUI TOATSU CHEM INC**

(22)Date of filing : 27.05.1994

(72)Inventor : URAGAMI TATSUNOBU
YAMAGUCHI KEISABURO
YAMAGUCHI TERUHIRO

(30)Priority

Priority number : 05129011 Priority date : 31.05.1993 Priority country : JP

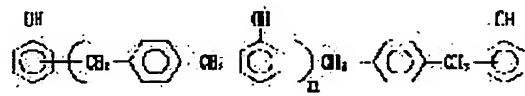
(54) SOLID THERMOSETTING RESOL RESIN, PRODUCTION AND USE THEREOF

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the high-molecular weight resin excellent in heat resistance, shelf stability and mechanical performance, useful for prepregs, etc., by reaction between a specific phenol aralkyl resin and an aldehyde in the presence of a basic catalyst.



CONSTITUTION: The resin 10-23.4wt.% in oxygen content can be obtained by reaction in the presence of a basic catalyst such as lithium hydroxide between (A) a phenol aralkyl resin of formula II (n is 0-100) prepared by reaction between (1) phenol and (2) p-xylylene halide or p-xylylene alcohol derivative of formula I (R1 is halogen, hydroxyl or 1-4C lower alkoxy) pref. at the molar ratio of (1.3-1.7):1 and (B) an aldehyde such as formalin. A thermosetting resin composition can be obtained using this resin and an inorganic and/or organic filler(s) as the essential components.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 16.03.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 10.06.2003

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

This Page Blank (uspto)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-48426

(43) 公開日 平成7年(1995)2月21日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 8/20	N B Y			
C 0 8 L 61/06	L M Q			
	L N B			

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願平6-114897	(71) 出願人	000003126 三井東圧化学株式会社 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号
(22) 出願日	平成6年(1994)5月27日	(72) 発明者	浦上 達宣 神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井 東圧化学株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願平5-129011	(72) 発明者	山口 桂三郎 神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井 東圧化学株式会社内
(32) 優先日	平5(1993)5月31日	(72) 発明者	山口 彰宏 神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井 東圧化学株式会社内
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

(54) 【発明の名称】 固形熱硬化性レゾール樹脂、その製造方法およびその用途

(57) 【要約】

【構成】 フェノールとp-キシリレンハライドまたはp-キシリレンアルコール誘導体とを反応させ、未反応のフェノールを除去して得られるフェノールアラキル樹脂を、塩基性触媒の存在下に、アルデヒド類と反応させて得られる含酸素率10~23.4%の高分子量成形材用固形熱硬化性レゾール樹脂およびその製造方法。

【効果】 耐熱性、保存安定性、機械的性能等に優れた熱硬化性レゾール樹脂およびその製造方法、該樹脂の硬化物、該熱硬化性レゾール樹脂を含浸させたプリプレグを提供できる。

【特許請求の範囲】

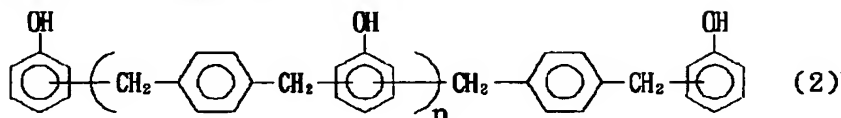
【請求項1】 フェノールと、式(1)(化1)で表されるp-キシリレンハライドまたはp-キシリレンアル*

*コール誘導体とを、
【化1】



(式中、 R_1 はハロゲン原子、水酸基、炭素数4以下の低吸アルコキシ基を示す)
反応させた後、未反応フェノールを留去することにより※

※得られる一般式(2)(化2)で表されるフェノールアルキル樹脂と
【化2】



(式中、 n は0から100までの自然数を示す)
アルデヒド類とを、塩基性触媒の存在下において反応させることを特徴とする高分子量の固形熱硬化性レゾール樹脂の製造方法。

【請求項2】 フェノールと、式(1)で表されるp-キシリレンハライドまたはp-キシリレンアルコール誘導体とを、1.3~1.7:1のモル比で反応させる請求項1記載の固形熱硬化性レゾール樹脂の製造方法。

【請求項3】 請求項1または2記載の方法で得られる、含酸素率10~23.4%の固形熱硬化性レゾール樹脂。

【請求項4】 請求項3記載の固形熱硬化性レゾール樹脂を用いて得られる硬化物。

【請求項5】 (a) 請求項3記載の固形熱硬化性レゾール樹脂、(b) 無機および/または有機充填剤、を必須成分とする熱硬化性樹脂組成物。

【請求項6】 請求項3記載の固形熱硬化性レゾール樹脂を繊維状補強剤に含浸させて得られるプリプレグ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、新規にして、有用な高分子量の固形熱硬化性レゾール樹脂、その製造方法、それを含む熱硬化性樹脂組成物およびその固形熱硬化性レゾール樹脂を含浸させたプリプレグに関するものである。本発明の高分子量の固形熱硬化性レゾール樹脂は、固体であるがために、保存安定性に優れ、且つ、溶剤溶解性に優れた特徴を有し、成型用、摩擦材用、積層用、接着用、塗料用、電気・電子材料、カーボン原料等の幅広い分野において利用可能であり、これを用いた熱硬化性樹脂組成物およびプリプレグは各種成形材料用途において耐熱性、機械的強度、吸水性等の諸物性において高い性能を示す成形物を得ることができる。

【0002】

【従来の技術】 フェノール樹脂は、最も歴史の古い合成樹脂であるが、そのバランスのとれた性能を活かして、成形材料、積層材料、接着剤、バインダー等として、ま

た、電気・電子、機械、自動車をはじめとする幅広い分野において利用されている。このフェノール樹脂は、一般には、フェノール類とアルデヒド類とから製造されるが、反応触媒の種類により得られる樹脂が異なり、ノボラック樹脂とレゾール樹脂とに分類される。

【0003】 ノボラック樹脂は、フェノール類(以下、Pと示す)とアルデヒド類(以下、Fと示す)とを、 $P/F=1.1 \sim 1.5$ 程度のモル比で、蓚酸、塩酸等の酸性触媒下において反応させることにより得られる熱可塑性の樹脂である。従って、ノボラック樹脂を上記の用途に用いる際は、通常、ヘキサメチレンテトラミン(以下ヘキサミン)が硬化剤として用いられる。しかしながら、ヘキサミンによる硬化物は、硬化に際し、ヘキサミンの分解に由来するアンモニアやホルムアルデヒドのガスによる臭気、毒性等の環境問題、更には硬化成形物中にボイドが発生したり、ヘキサミンあるいはその分解生成物が硬化物中に残存することによる物性の低下という問題が指摘されている。

【0004】 一方、レゾール樹脂は、 $P/F=0.7 \sim 0.9$ 程度のモル比で、水酸化ナトリウム、アンモニア等の塩基性触媒の存在下において反応させて得られる、活性なメチロール基やジメチレンエーテル等を多量に含む樹脂である。このため、レゾール樹脂は加熱により硬化する熱硬化性樹脂であり、従って、硬化の際に、ノボラックの様な硬化剤に起因する諸問題は存在しない。しかしながら、ノボラック樹脂と比較すると耐熱性に劣るという欠点がある。これはノボラック樹脂はメチレン結合により連結されたフェノール成分が、1分子あたり平均2~5個程度あるのに対し、レゾール樹脂の1分子あたりのフェノール成分は通常1~2個に過ぎないためと推定される。

【0005】 また、メチロール基等の反応性の高い官能基を多量に含んでいるため、一定の品質で製造することが困難であり、保存安定性も非常に悪いという欠点がある。また、一般に、これらのノボラック樹脂およびレゾール樹脂硬化物は、熱酸化安定性に劣るため、高温下に

おいての長時間の使用に対して問題がある。これは硬化物の架橋構造がメチレン架橋であるために酸化を受けやすく、高温下では短時間で酸化分解を起こすことによる。この熱酸化安定性の問題に加え、これらの硬化物は硬くて脆いという根本的な欠点があるため、半導体実装用の基盤として使用するには、対ドリル性が問題点として指摘されている。

【0006】近年、これらの欠点を改良する目的で、パラキシリレン結合によるフェノールアラキル樹脂が開発され(特公昭47-15111、特開昭63-238129)、例えば、ザイロック樹脂として販売されている。(商品名:ミレックス;三井東圧化学製)。このフェノールアラキル樹脂を用いることにより上記の様な欠点は改善されるものの、硬化剤としてヘキサミンを用いる限り先に述べたヘキサミン由来のアミン成分が硬化物中に残存するという基本的な問題は依然として解消されるものではない。

【0007】一方、レゾール樹脂をマトリックス樹脂として、炭素繊維、ガラス繊維等に含浸させたプリプレグにおいては、マトリックス樹脂の汎用溶剤に対する溶解性の他、樹脂そのものの経時安定性、特に溶剤溶解時における安定性が極めて重要なファクターとなっている。しかしながら、一般にフェノールやノボラック樹脂のレゾール化合物は、親水性基であるメチロール基を多量に含むために、低分子成分が水に溶解しやすく、製造上水との分離は加熱脱水が不可欠となる。このためこの加熱時において活性なメチロール基その他の官能基が反応し、均一な品質のものを得ることが非常に難しいという問題がある。

【0008】また、特開平5-310893には、前述のフェノールアラキル骨格を持つレゾールオリゴマー樹脂が提案されている。しかしながら、この特開平5-310893の実施例により支持されている内容から、このものは過剰のフェノールとp-キシリレン化合物を反応させて得られるフェノールアラキル樹脂-フェノール溶液を、塩基性触媒の存在下において、ホルムアル*

*デヒドと反応させて得られる液状レゾール樹脂である。すなわち、成形ボード等の発泡体用樹脂とすることを目的として、多量のフェノールレゾール成分により液化されたものであり、保存性や本発明の目的とする成形材用途においては、実用に際して各種充填材、添加剤等と混練し、熱硬化性組成物を調整する際の作業性が悪く、さらには低分子量成分が大量に含まれることから硬化物の耐熱性の低下という問題が生じるものである。以上のことから、成形材用途においては、フェノールアラキル骨格を持ち、且つ、モノマー成分を含まない固形レゾールが求められており、またマトリックス樹脂およびその樹脂を用いることにより得られる、長期間の保存に耐え得る高性能のプリプレグが要望されている。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、フェノール樹脂の硬くて脆いという欠点を解消し、且つ、ノボラック樹脂と同等以上の耐熱性を有し、熱酸化安定性に優れ、保存安定性に優れた、ヘキサミン等の硬化剤を必要としないレゾールタイプの熱硬化性樹脂、その製造方法、および、これを用いた高性能な熱硬化性樹脂組成物を提供し、更には保存安定性に優れた高品質のプリプレグを提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記課題を解決すべく鋭意検討した結果、本発明を完成するに至ったものである。すなわち、本発明は、フェノールと、一般式(1)(化3)で表されるp-キシリレンハライドまたはp-キシリレンアルコール誘導体とを反応させ、未反応フェノールを留去して得られる一般式(2)(化4)で表されるフェノールアラキル樹脂とアルデヒド類を塩基性触媒の存在下において反応させる高分子量の固形熱硬化性レゾール樹脂の製造方法に関するものである。

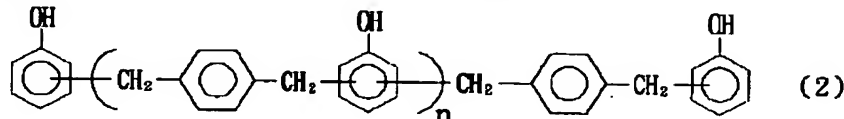
【0011】

【化3】



(式中、 R_1 はハロゲン原子、水酸基、炭素数4以下の低級アルコキシ基を示す) 40※【0012】

※【化4】



(式中、 n は0~100までの自然数を示す)

【0013】また、フェノールと、一般式(1)で表されるp-キシリレンハライドまたはp-キシリレンアルコール誘導体とを、1.3~1.7:1のモル比で反応

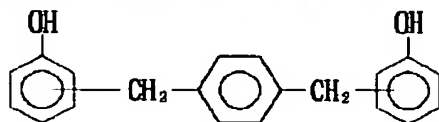
させる前記の製造方法、これらの方法で得られる含酸素率10%~23.4%の範囲の固形熱硬化性レゾール樹脂、そのレゾール樹脂を用いた硬化物、さらに該熱硬化性レゾール樹脂、無機および/または有機充填剤、を必

須成分とする熱硬化性樹脂組成物に関するものである。さらにまた、該熱硬化性レゾール樹脂を繊維状補強剤に含浸させたプリプレグに関するものである。

【0014】本発明により得られる高分子量の固形熱硬化性レゾール樹脂は、耐熱性、耐湿性、機械的強度、熱酸化安定性等に優れた硬化物を与えるため、使用目的に応じて単独で、あるいは無機および/または有機充填剤等を配合して様々な分野に利用することができる。また、本発明による高分子量の固形熱硬化性レゾール樹脂は、保存安定性において優れているため、使用時のハン

ドリリングに際し極めて便利であり、また、従来の熱硬化性レゾール樹脂とは異なり、常温において長期的に保存することが可能であるという特徴を有するものである。

【0015】さらにまた、原料となるフェノールアルキル樹脂の空位のオルソ位、パラ位が、より高い比率で*



(3)

【0017】本発明のレゾール樹脂における含酸素率は、原料となるフェノールアルキル樹脂により左右されるものであるが、その硬化物の物性が、かかる用途において高い物性を示すためには、少なくともフェノールアルキル樹脂の空位のオルソ、パラ位の30%以上はメチロール基により置換されていることが望ましく、その様なレゾール樹脂の含酸素率は10~23.4%の範囲となる。このレゾール樹脂の含酸素率を、原料となるフェノールアルキル樹脂の含酸素率と比較するならば、レゾール樹脂の含酸素率が、フェノールアルキル樹脂の1.2倍以上、好ましくは1.4倍以上、より好ましくは1.5倍以上であることが望ましい。

【0018】また、本発明のレゾール樹脂は、溶剤溶解性にも優れており、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類やセロソルブ類に対して100重量%以上の溶解性を示す。したがって、ワニス状態での保存が可能となり、例えば、前記含酸素率1.5倍以上のものは、50%メチルエチルケトン溶液を用いた23℃および40℃における増粘テストにおいて、150時間後の増粘率は5%以下である。したがって、このワニスから含浸作

成したプリプレグは一定の樹脂量のもので得られるため品質管理が行いやすく、また得られるプリプレグの保存安定性も極めて良好となる。

【0019】本発明の熱硬化性レゾール樹脂の原料となる一般式(2)で表されるフェノールアルキル樹脂は、特公昭47-15111、特開昭63-238129等に記載の方法により製造される。すなわち、フェノール類と一般式(1)で表されるp-キシリレンハライドまたはp-キシリレンアルコール誘導体(キシリレン化合物)とを、ジエチル硫酸、p-トルエンスルホン

*メチロール化された本発明の高分子量の固形熱硬化性レゾール樹脂は、極めて高い保存安定性を示し、且つ、その硬化組成物は高い耐熱性、耐湿性、機械的強度、熱酸化安定性等を示すものである。この時、メチロール化の割合は得られたレゾール樹脂の含酸素率により推し量ることが出来る。例えば、フェノールアルキル樹脂における含酸素率は、その水酸基に由来して8~11%の範囲にあるが、その構成最小単位である式(3)(化5)のビスフェノールを例にとれば、その含酸素率は11%であり、そのモノメチロール化物の含酸素率は15%、ジメチロール化物は18.3%、テトラメチロール化物は23.4%となる。

【0016】

【化5】

酸、アルカンスルホン酸、パーフルオロアルカンスルホン酸等の酸性触媒の存在下において反応せしめ、過剰のフェノール類を留去して得られるものである。なお、p-キシリレンハライドを用いる場合には、酸性触媒は必ずしも必要とはしない。

【0020】本発明において、熱硬化性レゾール樹脂を固形として得るためには、原料となるフェノールアルキル樹脂を製造するにあたり、フェノールとp-キシリレン化合物のモル比を制限し、一定水準以上の高分子量とすることが必要である。具体的な反応モル比としては、p-キシリレン化合物1モルに対して、フェノールが1.3~3.0、好ましくは1.3~2.5、より好ましくは1.3~1.9、特に好ましくは1.3~1.7の範囲である。その時のフェノールアルキル樹脂の分子量としては、重量平均分子量で約1,200~15,000、好ましくは1,600~15,000、より好ましくは2,300~15,000、特に好ましくは4,000~15,000の範囲である。モル比1.3以下では、フェノールアルキル樹脂がゲル化してしまい、モル比3.0以上では、オリゴマー領域のものの生成が多く、得られるレゾール樹脂は液状~半固形となり、目的とする固形レゾール樹脂は得られない。一方、特開平5-310893においては、フェノール1モルに対し、p-キシリレン化合物を0.1~0.6、好ましくは0.1~0.4モル反応させるとしている。即ち、該公報の方法では、フェノールのモル比が大きく、フェノールアルキル樹脂の分子量が小さくなる方向が好ましいとされているのである。

【0021】本発明においては、原料のフェノールアルキル樹脂中に、未反応フェノールが残存することは好

7

ましくなく、本発明のレゾール樹脂の製造にあたっては、原料中の未反応フェノールを留去することが必要となる。原料中に未反応フェノールが多量に残存すると、レゾール化した後に、液状で、且つ、水溶性であるフェノールレゾールが多量に生成することになり、廃液処理や得られる熱硬化性レゾール樹脂のべた付き等の問題が、また、低分子量成分の残存による硬化物の耐熱性低下等の問題が生じることになる。具体的には、未反応フェノールが、GPCにおける面積%で1%以下、好ましくは0.5%となるようにすることが必要である。この様なフェノールアラール樹脂としては、例えば、アル

【0022】この様にして得られたフェノールアラール樹脂は、塩基性触媒の存在下において、アルデヒド類と反応させることにより、本発明の固形熱硬化性フェノール樹脂へと導くことができる。本発明の固形熱硬化性レゾール樹脂を製造する際に使用されるアルデヒド類の使用量は、原料となるフェノールアラール樹脂の水酸基1モルに対して0.2~2.0モル、好ましくは0.8~1.2モルの範囲で用いられる。使用されるアルデヒド類としてはホルマリンが最も望ましく、パラホルムアルデヒド、フルフラール、アセトアルデヒド等も使用が可能である。

【0023】この反応は、塩基性触媒の存在下において行われるが、具体的な触媒を例示すれば、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムの様なアルカリ金属の水酸化物、水酸化マグネシウム、水酸化バリウム、水酸化カルシウムの様なアルカリ土類金属の水酸化物、アンモニア、ヘキサミン、ジメチルアミン、ジエチレントリアミン等のアミン類等を挙げることができる。得られる熱硬化性レゾール樹脂の物性からアルカリ金属の水酸化物またはアルカリ土類金属の水酸化物を用いることが望ましい。その使用量は、フェノールアラール樹脂の水酸基1モルに対して0.5~1.5当量、好ましくは0.7~1.2当量、さらに好ましくは1.0~1.1当量である。

【0024】このとき、フェノールアラール樹脂と塩基性触媒は、均一に溶解する状態が好ましく、このため、反応は水中でおこなうことが好ましいが、必要により、メタノール、アセトン、メチルエチルケトン、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ等の有機溶剤を用いることも可能である。反応の温度としては、生成物の反応性が高いため80℃以下、好ましくは60℃以下、さらに好ましくは40℃以下が望ましい。反応時間は、アルデヒド類がすべて消費されるまで、または、アルデヒド類が過剰の場合は、実質的に全てのフェノール核の空位のオルソ位およびパラ位がメチロール基等で置換されるまで行うことが望ましく、反応温度にも左右されるが、1~10時間、通常3~5時間程度である。

8

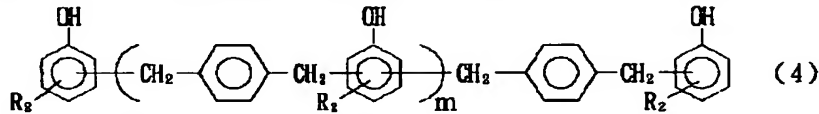
【0025】本発明の熱硬化性レゾール樹脂は、水に不溶の固形であり、また、未反応フェノールは除去されているため、液状および水溶性成分となるフェノールレゾールが存在しない。従って、本発明においては、反応終了後、中和または希釈することにより目的物を粉体で得ることができ、通常の濾過により取り出せばよいという製造上の有利な特徴を有するものである。本発明により得られる固形熱硬化性レゾール樹脂は、固形であるがゆえに保存に際して有利であり、また、従来の熱硬化性レゾール樹脂と比較して、保存安定性に優れ、常温においては安定的に長期間保存することができる。

【0026】本発明により得られる固形熱硬化性レゾール樹脂の分子量分布の範囲は、原料とするフェノールアラール樹脂の分子量分布にもよるが、反応中のメチロール基の脱水反応による縮合、高分子量化が極力抑制されることが望ましく、具体的には、一般式(3)で示されるビスフェノールのモノメチロール化物の分子量320を最小とし、フェノールアラール樹脂のポリメチロール化物の分子量約30,000(ポリスチレン換算)を最大とする範囲であり、その溶融開始温度は50℃~170℃の範囲である。

【0027】このようにして製造された本発明の固形熱硬化性レゾール樹脂は、溶融開始温度以上に加熱することにより硬化反応を開始するが、得られる硬化物は、その骨格をノボラック-ヘキサミン硬化物と比較すると、メチレン結合の代わりにキシリレン結合が大量に存在するために高い耐熱性、耐酸性、強靱な機械的性質を発揮し、且つ、ヘキサミンに由来するアミン成分を含まないことから電氣的に優れた性能を発揮するものである。また、本発明の熱硬化性レゾール樹脂は、その使用時に必要に応じた無機および/または有機の各種充填剤を用いることができる。充填剤としては、例えば、ガラス繊維、カーボン繊維、アスベスト繊維、金属繊維、パルプ、木炭、クレイ、カオリン、珪藻土、マイカ、水酸化アルミニウム、炭酸カルシウム、グラファイト、さらには芳香族アラミド繊維等が挙げられる。その他難燃剤、顔料、安定剤、帯電防止剤等、目的に応じた各種添加剤をも同時に利用することが出来る。

【0028】また、本発明の熱硬化性レゾール樹脂は、硬化に際して、その他のフェノール性化合物またはフェノール性樹脂を併用することにより、その硬化物中に他の骨格を導入することが可能である。フェノール性化合物またはフェノール性樹脂としては、例えば、フェノール、クレゾール、キシレノール、アニソール等の一価フェノール、レゾルシン、ハイドロキノン、レゾルシン、ビスフェノールA(2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン)、ビスフェノールF(ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン)、ビスフェノールS(ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン)、4,4'-チオジフェノール等の二価フェノール、ノボラック樹脂、フェノ

ールジシクロペンタジエン樹脂の如きフェノール性樹脂、および、これらフェノール性化合物またはフェノール性樹脂を、塩基性触媒の存在下において、アルデヒド類と反応せしめて得られるレゾール樹脂あるいは一般式*



(式中、mは0から100の整数を表し、R₁は水素原子、メチル基、フェニル基または水酸基を表す)

【0030】その配合量は、本発明の固形熱硬化性レゾール樹脂の特性が損なわれない程度であり、本発明の固形熱硬化性レゾール樹脂に対して5～70wt%の範囲で用いられる。さらにまた、本発明の固形熱硬化性レゾール樹脂では、硬化物中に他の骨格を導入するもう一つの方法として、エポキシ樹脂を併用する方法を挙げることが出来る。すなわち、本発明の熱硬化性樹脂の自己縮合と競争的に、その水酸基とエポキシ基を反応させることにより硬化物中に他の骨格が導入されるものである。この時用いられるエポキシ樹脂としては、公知一般のエポキシ樹脂が用いられるが、例えば、前述の各種フェノール性化合物およびフェノール性樹脂を常法によりエポキシ化して得ることができる。エポキシ樹脂を併用するときの使用量は、最大でそのエポキシ基の含有量と本発明の熱硬化性樹脂中の水酸基含有量が等しくなる量である。この様に、エポキシ樹脂を併用した場合の硬化物は、その骨格中の水酸基がエポキシと反応して減少、あるいは実質的に消滅するために、吸水率が低下するという特徴を持つものである。

【0031】また、積層用プリプレグを調製する際の繊維状補強剤としては、たとえば、ガラス繊維、炭素繊維、芳香族ポリアミド繊維、炭化珪素繊維、ホウ素繊維等、および、これらの繊維、不織布、さらには紙などを挙げることができる。含浸させる際の有機溶媒としては、アセトン、メチルエチルケトン、2-メトキシエタノール、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドなどの一般的に使用される溶媒を用いることができる。

【0032】

・元素分析値(%)

	C	H	O ^{*1}
フェノールアラルキル樹脂	86.1	6.0	7.9
合成例1の樹脂	80.3	6.3	13.4

O^{*1}: 酸素量は炭素、水素量から算出

得られた固形熱硬化性レゾール樹脂の溶融開始温度は約140℃であった。150℃におけるゲルタイムは2分05秒であり、熱硬化性樹脂であることが証明された。

【0033】合成例2

合成例1と同様の反応装置に、フェノール: 479.4g (5.1モル)、p-キシリレンジメトキシド: 49g (3モル)、メタンスルホン酸: 4.5gを装入

* (4) (化6) で表されるフェノールアラルキル樹脂等が挙げられる。

【0029】

【化6】

※【実施例】次に、本発明の方法を実施例により、更に詳細に説明するが、本発明はこれにより何ら制限されるものではない。

合成例1

温度計、ディーンスターク水分離器、還流冷却器、攪拌器を取り付けた反応装置に、フェノール: 423g (4.5モル)、p-キシリレンジメトキシド: 49g (3モル)、メタンスルホン酸: 4.5gを装入し、140～150℃において3時間反応させた。反応で副生するメタノールは系外にトラップした。未反応フェノールを減圧蒸留にて除去し、フェノールアラルキル樹脂を得た。この樹脂の水酸基当量は185g/eqであり、軟化点は95℃であった。フェノールアラルキル樹脂の重量平均分子量は約7,000、一般式(2)におけるnは約34であった。温度計、還流冷却器、攪拌器を取り付けた反応装置に、このフェノールアラルキル樹脂: 370g (2モル)、水: 1000g、水酸化ナトリウム: 88g (2.2モル)を装入し、30℃において攪拌、溶解した。この後、同温度を保ちながら、35%ホルマリン: 206g (2.4モル)を2時間で滴下した。滴下終了後、さらに同温度で4時間攪拌を継続し、反応を完結させた。次いで、25%塩酸溶液を、30℃以下を保ちながら滴下し、pH=6になるまで中和することにより、析出した淡黄色・粉末状の目的物をスラリー状で得た。このスラリーを濾過し、さらに水洗して目的とする熱硬化性フェノール樹脂: 464gを得た。乾燥は30℃以下の送風乾燥機にて行った。図-1にこの樹脂のIRチャートを、図-2にこの樹脂の¹³C-NMRチャートを示した。また、元素分析の結果を以下に示す。

※

し、140～150℃において3時間反応させた。反応で副生するメタノールは系外にトラップした。未反応フェノールを減圧蒸留にて除去し、フェノールアラルキル樹脂を得た。この樹脂の水酸基当量は180g/eqであり、軟化点は86℃であった。フェノールアラルキル樹脂の重量平均分子量は約4,000、一般式(2)におけるnは約19であった。次いで、温度計、還流冷却

器、攪拌器を取り付けた反応装置に、このフェノールアララルキル樹脂：360g（2モル）、水：1000g、水酸化ナトリウム：88g（2.2モル）を装入し、30℃において攪拌、溶解した。この後、同温度を保ちながら、35%ホルマリン：206g（2.4モル）を2時間で滴下した。滴下終了後、さらに同温度で4時間攪拌を継続し、反応を完結させた。次いで、25%塩酸溶*

・元素分析値（%）

	C	H	O ^{・1}
フェノールアララルキル樹脂	85.6	6.2	8.1
合成例2の樹脂	79.3	6.3	14.2

O^{・1}：酸素量は炭素、水素量から算出

得られた固形熱硬化性レゾール樹脂の溶融開始温度は約135℃であった。150℃におけるゲルタイムは2分15秒であり、熱硬化性樹脂であることが証明された。

【0034】実施例1および2

合成例1、2において得られた各熱硬化性レゾール樹脂を用い、170℃/3min+170℃→230℃/7min・5kg/cm²の条件で硬化物を得、その5%重量減少（Td₅）およびアセトンによる煮沸抽出率を測定した。アセトンによる煮沸抽出率の測定は、硬化物を粉砕機により粉砕した後、その粉体5gに対し100gのアセトンを加え、4時間、還流・抽出した後の濾液をドライアップし、得られた残留物の重量より求めた。結果を表-1（表1）に示した。

【0035】比較例1

実施例1における熱硬化性レゾール樹脂の代わりに、フェノールノボラック（三井東圧製、#2000）10部に対しヘキサメチレンテトラミン1.2部を配合した混※

表-1

	実施例1	実施例2	比較例1	比較例2
5%重量減少（℃）	423	418	405	411
アセトン抽出率（%）	<0.2	<0.2	2.2	1.1

以上のように、5%重量減少においては実施例と比較例において大きな差は見られないが、そのアセトン抽出率に大きな差がある。このことは実施例における硬化物がより架橋密度が高いことを示唆している。

【0038】実施例3および4

合成例1、2で得られた各熱硬化性レゾール樹脂を30重量部、ガラス繊維を40重量部、ウォラストナイトを30重量部の割合で配合した熱硬化性レゾール樹脂組成物を、130℃において5分間ロール混練し、さらに、220℃/10min・2.3t/cm²の条件で圧縮成形し、得られた試験片の物性を測定した。結果を表-2（表2）に示した。また、得られた試験片を270℃のAir中で、加熱処理した後の物性を測定した。結果を表-3（表3）に示した。

*液を、30℃以下を保ちながら滴下し、pH=6になるまで中和することにより、析出した淡黄色・粉末状の目的物をスラリー状で得た。このスラリーを濾過し、さらに水洗して目的とする熱硬化性フェノール樹脂；453gを得た。乾燥は30℃以下の送風乾燥機にて行った。また、元素分析の結果を以下に示す。

※混合物を用いて、硬化物を得た。得られた硬化物のTd₅およびアセトンによる煮沸抽出率を測定した。また、得られた硬化物中の含窒素量を元素分析より求めたところ、2.1%の窒素が検出された。結果を表-1に示した。

【0036】比較例2

実施例1における熱硬化性レゾール樹脂の代わりに、フェノールアララルキル樹脂10部（三井東圧製、ミレックスXL225・3L）に対しヘキサメチレンテトラミン0.8部を配合した混合物を用いて、硬化物を得た。得られた硬化物のTd₅およびアセトンによる煮沸抽出率を測定した。また、得られた硬化物中の含窒素量を元素分析により求めたところ、1.9%の窒素が検出された。結果を表-1に示した。

【0037】

【表1】

【0039】比較例3

実施例2における熱硬化性レゾール樹脂の代わりに、フェノールノボラック樹脂（三井東圧製、#2000）10部に対しヘキサメチレンテトラミン1.2部を配合した混合物を用いて、同様に圧縮成形し、得られた試験片の物性を測定した。結果を表-2に示した。また、得られた試験片を270℃のAir中で、加熱処理した後の物性を測定した。結果を表-3に示した。

【0040】比較例4

実施例2における熱硬化性レゾール樹脂の代わりに、フェノールアララルキル樹脂（三井東圧製、XL225・3L）10部に対し、ヘキサメチレンテトラミン0.8部を配合した混合物を用いて、同様に圧縮成形し、得られた試験片の物性を測定した。結果を表-2に示した。ま

た、得られた試験片を270℃のAir中で、加熱処理 * 【0041】
した後の物性を測定した。結果を表-3に示した。 * 【表2】

表-2

		実施例3	実施例4	比較例3	比較例4
曲げ強度 (kgf/mm ²)	23℃	15.7	15.7	15.9	14.1
	250℃	5.7	5.6	7.0	3.7
曲げ弾性率 (kgf/mm ²)	23℃	1710	1710	1840	1505
	250℃	550	555	1060	350
煮沸吸水率 (%)		0.11	0.11	0.13	0.13

【0042】

※ ※ 【表3】

表-3

		処理時間※	実施例3	実施例4	比較例3	比較例4
曲げ強度 (kgf/mm ²)	0hr		15.7	15.7	15.9	14.1
	312hr		8.1	8.1	—	7.2
曲げ弾性率 (kgf/mm ²)	0hr		1710	1715	1840	1505
	312hr		1300	1300	—	1050

※270℃/AIR中にて加熱処理

【0043】以上の結果から、本発明により得られる硬化組成物は、類似の構造を持つフェノールアラルキル樹脂-ヘキサミン硬化物と比較して、曲げ強度、弾性率とも優れていることが判る。また、比較例3におけるノボラック-ヘキサミン硬化物と比較すると、表-2に示されるように、機械的物性はノボラック-ヘキサミン硬化物の方が一見優れている様にみえる。しかし、表-3に示されるように、硬化物が高温下に曝された後の機械的強度の保持率は圧倒的に本発明により得られる硬化物が優れており、ノボラック-ヘキサミン硬化物は高温処理後は全く強度がなくなっている。このことは実際の使用においては、熱に曝される状況下においては使用に耐えないことを示している。一方、本発明の熱硬化性レゾール樹脂から得られる硬化物は、高温暴露後の機械的強度の保持率が高く、摩擦剤など発熱をとまう用途において有益である。また、比較例4に示される様にフェノールアラルキル樹脂-ヘキサミン硬化物も比較的高い高温暴露後の機械的強度保持率を示すが、比較例2において示される様に硬化剤由来のアミン成分が存在するため、電気・電子用途において物性的に不利で有るばかりでなく、吸水率等にも影響が出るため、かかる用途において好ましくないことは明かである。

【0044】実施例5

合成例2により得られた熱硬化性レゾール樹脂のメチル

エチルケトン50%溶液を調製した。この溶液の粘度を、B型粘度計により測定したところ、40℃において30センチポイズであり、さらに40℃において100時間保存後の粘度は42センチポイズであった。さらにこの溶液をガラス繊維布（日東紡社製、WF-230）に均一に塗布し、得られた熱硬化性レゾール樹脂含浸ブリブレグを積層し、280℃/100Kg/cm²の条件で成形した。得られた成形体は強靱な物であった。また、このブリブレグを35℃において10日間保存した後、同様にして得られた成形体もまた同様に強靱な物であった。

【0045】

【発明の効果】本発明により提供される新規な熱硬化性レゾール樹脂およびその組成物は、優れた耐熱性、耐酸化性、耐湿性、機械的性能を示す硬化物を与えるため、従来フェノール樹脂が用いられている成型用、摩擦材用、積層用、電気・電子用、接着用等の幅広い分野において利用可能であり、また溶剤溶解性にも優れるためブリブレグとして利用できる。またこれまでにない、保存安定性に優れ、且つ、容易に製造できる熱硬化性レゾール樹脂を提供するその効果は大きい。

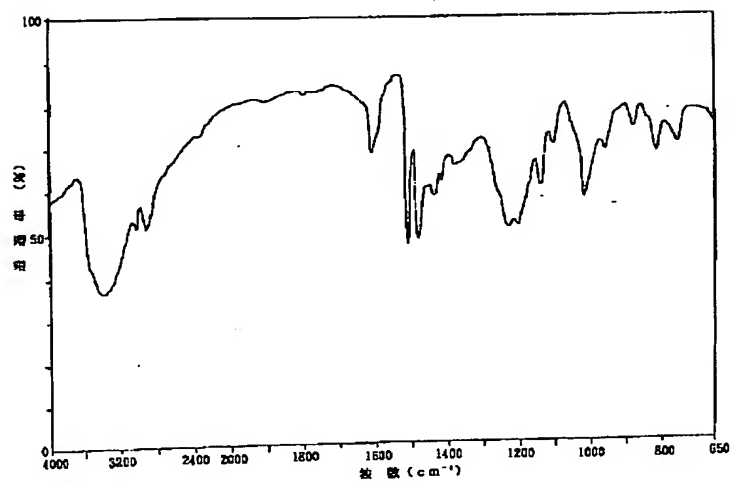
【図面の簡単な説明】

【図1】合成例1で製造した熱硬化性レゾール樹脂のIRチャート（KBr錠剤法）

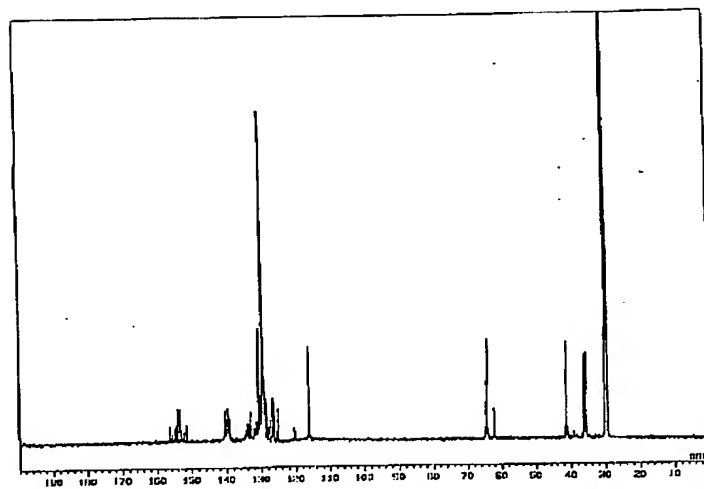
【図2】合成例1で製造した熱硬化性レゾール樹脂の¹³

C-NMRチャート

【図1】



【図2】



This Page Blank (uspto